



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 311 408**

⑫ Número de solicitud: 200701935

⑬ Int. Cl.:  
**C10G 27/04** (2006.01)  
**B01J 21/06** (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **10.07.2007**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2009**

Fecha de la concesión: **16.12.2009**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **13.01.2010**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**13.01.2010**

⑲ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Capel Sánchez, María del Carmen;  
Campos Martín, José Miguel y  
García Fierro, José Luis**

㉑ Agente: **Ungría López, Javier**

㉒ Título: **Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos.**

㉓ Resumen:  
Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos.  
En esta invención se describe un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.

ES 2 311 408 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos.

## 5 Sector de la técnica

La presente invención describe un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos mediante peróxido de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo de titanio soportado sobre sílice amorfa. Por tanto, la invención se enmarca dentro de procesos industriales, y más concretamente en procesos catalíticos industriales, siendo su principal aplicación la industria petro-química.

## Estado de la técnica

La eliminación de azufre de gasolinas y diésel está adquiriendo una gran importancia debido a que las normativas medioambientales son cada vez más restrictivas. En cualquier proceso de combustión donde el combustible utilizado contiene azufre este se transforma casi totalmente en óxidos de azufre  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , compuestos que contribuyen a la lluvia ácida, además, la presencia de azufre provoca el envenenamiento de los catalizadores empleados en el tratamiento de los gases de escape de los automóviles.

En las refinerías se reduce el contenido de azufre mediante métodos catalíticos, en los que los compuestos de azufre reaccionan con hidrógeno. Este procedimiento se realiza a elevada temperatura (300 - 400°C), y presión (30 - 100 bar). Estas condiciones de operación obligan a la utilización de equipamientos que requieren una elevada inversión, y unos elevados costes de operación, a lo que se debe añadir el elevado consumo de hidrógeno.

Una alternativa muy interesante es el empleo de la oxidación selectiva de los compuestos de azufre. Para este fin se han desarrollado diferentes métodos que permiten reducir la cantidad de azufre presente en los combustibles, empleando como agentes oxidantes peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno en presencia o no de catalizadores. En estos procedimientos se transforman los compuestos de azufre para dar lugar a los correspondientes sulfóxidos, sulfonas, o ácidos sulfónicos. Estos compuestos presentan una polaridad muy diferente del hidrocarburo, y se puede separar mediante diferentes técnicas, como extracción con líquidos polares, adsorción en sólidos, reacción de descomposición, pirólisis, hidrólisis ácida o básica, precipitación, etcétera. Sin embargo, el empleo de estos métodos presenta una serie de inconvenientes.

La opción de la oxidación con perácidos o compuestos que dan lugar a los perácidos (US 3163593, US 3668117, US 6171478, US 2003/0075483, GB 1132875) presenta una serie de inconvenientes. Los perácidos, obtenidos por reacción del peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico como el ácido fórmico o el ácido acético, son agentes oxidantes muy potentes. Sin embargo, el uso en este proceso es arriesgado porque su mezcla con hidrocarburos es peligrosa. Además, estos compuestos se descomponen violentamente y pueden dar lugar a una explosión por un impacto o en presencia de la luz. Por otra parte, suelen ser poco eficaces y poco selectivos con respecto a los compuestos azufrados debido a que pueden oxidar una gran variedad de compuestos, principalmente las olefinas, por esta razón, se debe usar un exceso grande de perácido para conseguir una oxidación del azufre elevada.

Los hidroperóxidos orgánicos son compuestos más estables que los perácidos, y son capaces de oxidar a los compuestos de azufre en presencia de un catalizador (US 3668117, EP 1346009, EP 1403358, US 6368495, US 6402940, EP 0115382). Sin embargo, estos compuestos se deben preparar mediante complicados procesos de oxidación de hidrocarburos, tales como el isobutano, el cumeno o el etilbenceno (EP 0916655, EP 0927717, WO 2001/74742, WO 2002/051801, WO 2002/053683), y la cantidad de oxígeno activo por unidad de masa es muy pequeña (del 17 al 10%). Por esta razón, se necesita una gran masa de hidroperóxidos para la eliminación del azufre, y por lo tanto, para minimizar los costes de transporte de los hidroperóxidos es necesaria la construcción de una unidad de oxidación de hidrocarburos para la obtención de hidroperóxidos, e implica la realización de una gran inversión.

El mejor candidato para su uso como agente oxidante es el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno presenta una elevada cantidad de oxígeno activo por unidad de masa (47%), es un producto comercial utilizado habitualmente a nivel industrial, y como subproducto da lugar a agua. Para que el peróxido de hidrógeno oxide eficientemente los compuestos de azufre se requiere un catalizador.

Se han empleado catalizadores homogéneos como ftalocinancias de hierro (US 2003/0102252), biocatalizadores (US 6461859), catalizadores de transferencia de fase (CN 1534082). Estos sistemas presentan un elevado rendimiento pero debido a que los catalizadores son homogéneos muestran una gran dificultad para su recuperación.

Una alternativa muy interesante es el empleo de catalizadores heterogéneos, tales como: polímeros que contiene grupos ácidos (WO 2003/068893), metales de transición en estructuras ordenadas (FR 2802939), o estos últimos tratados con un agente sililante (WO 2002/090468). Sin embargo, estos sistemas presentan una actividad catalítica muy baja, siendo necesario el empleo de tiempos de reacción muy largos (> 1 h) para conseguir la oxidación de los compuestos de azufre. Estos valores obligarían a la instalación de reactores de un volumen muy grande que dificulta mucho su aplicación industrial.

Así pues, la técnica actual necesita disponer de un nuevo procedimiento que permitan la eliminación de azufre de combustibles líquidos por oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores heterogéneos con una elevada velocidad de reacción que de lugar a una conversión mayor de 90% en menos de 30 minutos.

## 5 Descripción breve de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.

## 10 Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hecho, observado por los inventores, de que la utilización de catalizadores heterogéneos constituidos por titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada en procesos de eliminación de azufre en combustibles líquidos, por oxidación de los compuestos que contienen azufre con peróxido de hidrógeno, permite la eliminación de la mayor parte del azufre en tiempos cortos de reacción, típicamente menos de 1 hora de reacción.

Así, un aspecto de la invención es el procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en adelante procedimiento de la invención, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.

En esta invención se definen como:

- Combustibles líquidos a los líquidos compuestos principalmente por hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos o derivados del petróleo que se utilizan como fuente de energía. Ejemplos de estos combustibles líquidos son, y sin que limite el alcance de la invención, la gasolina, el gasóleo, naftas, queroseno, el petróleo industrial o el fuel-oil.
- Sílice amorfa no estructurada es un compuesto sólido de silicio y oxígeno con fórmula química  $\text{SiO}_2$ . Esta sílice se caracteriza porque es amorfa, y no presenta una estructura periódica y homogénea de poros. Gracias a su composición química y a su estructura física la sílice posee unas propiedades características, tales como: alta capacidad de absorción, alta resistencia mecánica, química y térmica. Además, en su superficie se encuentran grupos -OH que permiten anclar selectivamente distintas moléculas o átomos.

Por tanto, el procedimiento de la invención se basa en la utilización de catalizadores de titanio soportado sobre sílice amorfa ya descritos en la bibliografía (*Chemical Communications*. 855 (2000), *Journal of Catalysis* **217**(1) 195 (2003), *Journal of Catalysis* **234**(2) 488 (2005)). Estos catalizadores han sido utilizados en la epoxidación de compuestos olefinicos (WO 99/48884), pero nunca se ha propuesto su uso en la eliminación de azufre de combustibles líquidos, o en la oxidación de compuestos azufrados, hecho realmente novedoso. Los catalizadores se preparan por la reacción de una sílice amorfa no estructurada con una superficie específica de 50-900  $\text{m}^2/\text{g}$  con una disolución de un compuesto de titanio que puede ser un alcohóxido, un titanoceno, etc, en presencia de un disolvente orgánico, seguido de la separación del exceso de disolución mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante filtración, decantación, centrifugación, o evaporación. El catalizador sólido aislado de esta manera puede someterse, opcionalmente, a una operación de secado y preferentemente a una operación de pretratamiento de activación antes de ser utilizado en el procedimiento de oxidación de acuerdo con la invención. El método preciso de pretratamiento depende de la naturaleza del compuesto de titanio empleado y del disolvente utilizado pero, en general, el pretratamiento consiste en el calentamiento del catalizador inicialmente preparado en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, o en presencia de un gas que contenga oxígeno, p. e. aire, o bien un tratamiento sucesivo en una atmósfera inerte y oxidante. La temperatura de pretratamiento no es crítica y puede variar entre 200 y 1000°C, con una duración comprendida entre 1 y 48 horas.

Un aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención que comprende dos etapas:

- a. Mezcla del combustible líquido con una disolución de peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador para que se produzca la oxidación de los compuestos azufrados.
- b. Extracción del azufre del combustible líquido.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa (a) el combustible líquido se mezcla con una fase polar que comprende peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente inmiscible con el combustible líquido, el cual facilita la posterior extracción del azufre en la etapa (b).

En este caso, la reacción de oxidación de este procedimiento consiste en poner en contacto el combustible líquido con una disolución polar que contiene peróxido de hidrógeno, y con un catalizador heterogéneo de titanio sobre sílice amorfa no estructurada. Se realizará de tal forma que se asegure un contacto íntimo entre todos los componentes.

A continuación se separaran las dos fases líquidas, la fase apolar esta compuesta por el combustible líquido sin azufre, y la fase polar contiene el azufre eliminado del combustible inicial.

Como disolventes inmiscibles se deben considerar los compuestos que presenten un carácter inerte en las condiciones de operación frente al peróxido de hidrógeno, que sean inmiscibles con el combustible líquido y que permitan extraer los compuestos de azufre oxidados, sulfonas, sulfóxidos y sulfónicos. Como disolventes inmiscibles, en el marco de esta invención, se pueden citar agua, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, glicoles, lactonas, éteres, ésteres y compuestos que contienen nitrógeno o combinaciones de estos compuestos. En calidad de alcoholes se pueden utilizar alcoholes alifáticos como: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol; En calidad de glicoles se pueden utilizar: etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, etc. Como lactonas se puede utilizar: propirolactona, butirolactona, valerolactona, etc. y como compuestos con nitrógeno: acetonitrilo, monometilformamida, dimetilformamida, N-metilpirolidina, etc.

Así, un ejemplo preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que se utiliza, como disolventes inmiscibles con el combustible líquido, agua, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, glicoles, lactonas, éteres, ésteres, compuestos con nitrógeno o combinaciones de estos compuestos.

Las dos fases, polar (que contiene el peróxido de hidrógeno) y apolar (combustible), deben mezclarse en unas cantidades que aseguren la dispersión óptima entre ambas. Así, otro ejemplo preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la relación volumétrica entre la fase polar y el combustible está comprendida entre valores inferiores o iguales a 0,5 y superiores o iguales a 0,001, preferiblemente 0,3 y 0,03.

Otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa (a) se utiliza peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente miscible con el combustible líquido, por lo que en la etapa de extracción del azufre se requiere de un disolvente inmiscible con el combustible líquido.

Otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la reacción de oxidación de esta invención se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 10 y 170°C, y más preferiblemente entre 20 y 120°C.

La cantidad de peróxido de hidrógeno a añadir al medio de reacción depende de la cantidad de azufre presente en el combustible a tratar. Así, otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el azufre es superior o igual a 1 e inferior a 20, preferentemente superior a 2 e inferior a 10, más preferentemente superior a 2 e inferior a 5.

La reacción de oxidación descrita en esta invención se puede realizar a presión superior, igual o inferior a la atmosférica. Aunque, es preferible operar a una presión alrededor de la atmosférica.

El proceso de esta invención se puede llevar a cabo por las técnicas convencionales en continuo, semicontinuo, discontinuo, por ejemplo en un reactor de tanque agitado con las partículas de catalizador en suspensión, en un reactor de tanque agitado tipo cestilla, reactor de lecho fluidizado, etc. Una vez que la reacción ha alcanzado los niveles de conversión deseados, el catalizador se puede separar por diferentes procedimientos conocidos, como por ejemplo, por filtración si se utiliza el catalizador en suspensión, lo que permitiría su posterior reutilización. En este caso, la cantidad de catalizador utilizada corresponde a la necesaria para obtener una concentración 0.01 a 10% en peso respecto del disolvente y preferiblemente entre 0.1 y 5% en peso.

La reacción se puede realizar, asimismo, en un reactor de lecho fijo, de acuerdo con procedimientos conocidos. Para ello se hace circular sobre el lecho del catalizador el disolvente, el peróxido de hidrógeno y el combustible a tratar en las condiciones de temperatura y presión indicadas anteriormente.

A continuación se procederá a la separación de los compuestos de oxidación. Estos compuestos presentan una polaridad muy diferente de hidrocarburo, y se puede separar mediante diferentes técnicas, como extracción con líquidos polares, adsorción en sólidos, reacción de descomposición, pirólisis, hidrólisis ácida o básica, precipitación, etcétera.

## 55 Ejemplos de realización de la invención

### Ejemplo 1

#### 60 Eliminación de benzotiofeno (BT) del combustible líquido n-hexadecano

El presente ejemplo describe la eficacia del procedimiento en cuanto a la eliminación del benzotiofeno (BT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Como ejemplo de combustible se emplea n-hexadecano y como origen del azufre benzotiofeno. Se toman 45 g de disolución con una concentración de BT 0,2% en peso correspondiente a 477 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60°C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Después de 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 38 ppm, es decir una eliminación del 92% del azufre del combustible.

## ES 2 311 408 B1

A modo de comparación se realiza un experimento en el que se adicionan todos los compuestos excepto el catalizador. Después de 30 minutos de reacción se observa que la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 334 ppm, por lo que la eliminación de azufre del combustible es sólo del 30%. Con este experimento se muestra la necesidad de añadir el catalizador para la eliminación del benzotiofeno.

### Ejemplo 2

*Eliminación de dibenzotiofeno, con una concentración mayor a la correspondiente a 1000 ppm de azufre, n-hexadecano*

En este Ejemplo, se mide la eficacia del catalizador en la eliminación del dibenzotiofeno (DBT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Como ejemplo de combustible se emplea n-hexadecano y como origen del azufre benzotiofeno. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 1% en peso correspondiente a 1737 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar una relación molar  $S:H_2O_2$  de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60°C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Después de 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 112 ppm, es decir una eliminación del 94% del azufre del combustible.

### Ejemplo 3

*Eliminación de dibenzotiofeno, con una concentración menor a la correspondiente a 400 ppm de azufre, del n-hexadecano*

En este Ejemplo, se mide la eficacia del catalizador en la eliminación del dibenzotiofeno (DBT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 0,2% en peso correspondiente a 347 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar una relación molar  $S:H_2O_2$  de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60°C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 35 ppm, es decir una eliminación del 90% del azufre del combustible.

### Ejemplo 4

*Eliminación de dibenzotiofeno del n-hexadecano utilizando otro disolvente*

En este Ejemplo, se muestra que mediante este procedimiento se puede eliminar una gran cantidad de dibenzotiofeno (DBT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 1% en peso correspondiente a 1737 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de  $\gamma$ -butirolactona, y una cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar una relación molar  $S:H_2O_2$  de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60°C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 221 ppm, es decir una eliminación del 88% del azufre del combustible.

### Ejemplo 5

*Eliminación del azufre del queroseno*

En este Ejemplo, se muestra que mediante este procedimiento se puede eliminar el azufre presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de queroseno con una concentración de 1150 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de  $\gamma$ -butirolactona, y una cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar una relación molar  $S:H_2O_2$  de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60°C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 5 minutos de reacción la concentración de azufre presente en el queroseno es de 250 ppm, es decir una eliminación del 78% del azufre del combustible.

A modo de comparación se realiza un experimento en el que se adicionan todos los compuestos excepto el catalizador. Después de 30 minutos de reacción se observa que la concentración de azufre presente en el queroseno es de 1050 ppm, por lo que la eliminación de azufre del combustible es sólo del 8%. Con este experimento se muestra la necesidad de añadir el catalizador para la eliminación del azufre del queroseno.

# REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, **caracterizado** porque el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.
- 10 2. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende dos etapas:
  - a. Mezcla del combustible líquido con una disolución de peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador para que se produzca la oxidación de los compuestos azufrados.
  - b. Extracción del azufre del combustible líquido.
- 15 3. Procedimiento de eliminación de azufre en combustible líquidos según la reivindicación 2 **caracterizado** porque en la etapa (a) el combustible líquido se mezcla con una fase polar que comprende peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente inmiscible con el combustible líquido, y que en la etapa (b) facilita la extracción del azufre del mismo.
- 20 4. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según la reivindicación 3 **caracterizado** porque se utiliza como disolventes inmiscibles con el combustible líquido: agua, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, glicoles, lactonas, éteres, ésteres, compuestos con nitrógeno o combinaciones de estos compuestos.
- 25 5. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con la reivindicación 3 **caracterizado** porque la relación volumétrica entre la fase polar y el combustible líquido está comprendida entre valores inferiores o iguales a 0,5 y superiores o iguales a 0,001, preferiblemente 0,3 y 0,03.
- 30 6. Procedimiento de eliminación de azufre en combustible líquidos según la reivindicación 2 **caracterizado** porque en la etapa (a) se utiliza peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente miscible con el combustible líquido, por lo que en la etapa de extracción del azufre se requiere de un disolvente inmiscible con el combustible líquido.
- 35 7. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según la reivindicación 2 **caracterizado** porque la etapa (b) de extracción del azufre se realiza por adsorción en sólidos, reacción de descomposición, hidrólisis ácida o básica, pirólisis o precipitación.
- 40 8. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque la reacción de oxidación de la etapa (a) se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 10 y 170°C, y más preferiblemente entre 20 y 120°C.
- 45 9. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el azufre es superior o igual a 1 e inferior a 20, preferentemente superior a 2 e inferior a 10, más preferentemente superior a 2 e inferior a 5.
- 50 10. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque la reacción de oxidación descrita se realiza a presión superior, igual o inferior a la atmosférica, siendo preferible operar a una presión alrededor de la atmosférica.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 311 408

⑫ Nº de solicitud: 200701935

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.07.2007

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C10G 27/04** (2006.01)  
**B01J 21/06** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2004015030 A1 (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 19.02.2004, página 3, líneas 49-58; página 4, líneas 25-37; página 5, líneas 5-38; ejemplos 5,9,11 reivindicaciones 1,18-25.	1-10
X	ES 2179753 A1 (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 16.01.2003, página 6, líneas 39-53; ejemplo 17; reivindicaciones 1,17,22-26.	1-10
X	ES 2183710 A1 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 16.03.2003, reivindicaciones 1,11,12,16-20.	1-20
A	LINGYAN KONG, GANG LI, XIANGSHENG WANG "Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of tiophene over TS-1 using H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> under mild conditions" Catalysis Letters. Febrero 2004. Vol. 92 N°. 3-4, páginas 163-165; apartados 1,2,2,2,3,4.	1-10

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.01.2009

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1